

MAT-2769

Em  
3a  
3a + B

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08031761 A

(43) Date of publication of application: 02.02.96

(51) Int. Cl

H01L 21/22

H01L 21/324

(21) Application number: 06256758

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(22) Date of filing: 21.10.94

(72) Inventor: KUBOTA ATSUKO  
SAMATA SHUICHI  
AMAI TSUTOMU

(30) Priority: 13.05.94 JP 06 99922

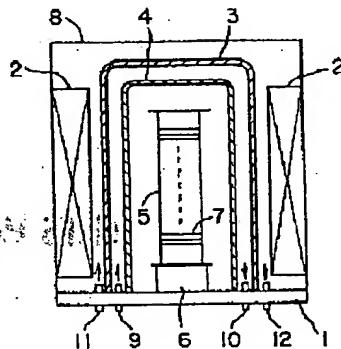
(54) HEAT TREATMENT FURNACE FOR  
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a heat treatment furnace for semiconductor substrate which is capable of significantly reducing the metal contamination level of a heat-treated semiconductor substrate.

CONSTITUTION: A heat treatment furnace has a furnace tube 4 located on a base plate 1 and housing a boat 5 therein, an external tube 3 located outside the furnace tube 4, a heater 2 located outside the external tube 3, and a sealing chamber 8 for sealing the external tube 3 and the heater 2. A plurality of semiconductor substrates 7 are housed in the boat 5. A purge gas introduction tube 9 for introducing a purge gas between the furnace tube 4 and the external tube 3 is provided through the base plate 1. Also, a cooling gas introduction tube 11 for introducing a cooling gas between the external tube 3 and the sealing chamber 8 is provided through the base plate 1. The purge gas supplied from the purge gas introduction tube 9 is a nitrogen gas containing 0.01-0.1% of oxygen.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

##### [Detailed Description of the Invention]

###### [0001]

[Industrial Application] this invention relates to the heat treating furnace of a semiconductor substrate, and relates to the heat treating furnace which can especially reduce metal contamination of a semiconductor substrate.

###### [0002]

[Description of the Prior Art] It follows on detailed-izing and high integration of a semiconductor device in recent years, and is MOS. The electric field which thin film-ization of the gate oxide film of LSI progresses, and join a gate oxide film have increased. For this reason, detailed and quantity accumulation MOS The poor reliability resulting from the gate oxide film of LSI was actualizing, and the reduction was desired.

[0003] Moreover, detailed and present and quantity accumulation MOS Si substrate raised by the CZ process from the problem of matching with aperture and a device process is used for LSI. For this reason, the gate oxide-film destruction by the crystal defect in Si substrate is one of the greatest causes resulting from the gate oxide film mentioned above that reliability is poor, and the cure was desired.

[0004] As a cure of the gate oxide-film destruction by the crystal defect in this Si substrate, the equipment which heat-treats Si substrate by the hot non-oxidizing atmosphere is developed. As this thermal treatment equipment, the heat treating

furnace as conventionally shown in drawing 5 is used.

[0005] The conventional heat treating furnace shown in drawing 5 is equipped with a base plate 1, and the boat 5 by which two or more Si substrates 7 were set through the boat base 6 on the base plate 1 is arranged. This boat 5 is contained by the reactor core tube 14 arranged on a base plate 1, and the reactor core tube 14 is contained by the liner tube (external pipe) 13 arranged further on the outside. Moreover, the heater 2 is arranged on the outside of a liner tube 13.

[0006] The quality of the material of a reactor core tube 14 serves as a quartz, and the quality of the material of a liner tube 13 serves as SiC in which the SiC coat was carried out by CVD. Moreover, the Fe-Cr-aluminum alloy heater is used as a heater 2.

[0007] In a reactor core tube 14, stability is thought as important, for example, hydrogen gas is flowed, and the reactor core tube 14 interior is maintained at the non-oxidizing atmosphere.

###### [0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above conventional heat treating furnaces, a liner tube 13 and a reactor core tube 14 are heated to the heat treatment temperature of a semiconductor substrate. Moreover, it has the influence of the hydrogen-reduction nature atmosphere in a reactor core tube 14, and melting and evaporating, going into the reactor core tube 14 interior through a reactor core tube 14, and polluting the semiconductor substrate 7 have the metal impurity of the minute amount contained in a liner tube 13 and a reactor core tube 14 at the time of heat treatment in spite of high-grade-izing of each part material.

[0009] The metal pollution level of the semiconductor substrate 7 by such phenomenon does not have a bad influence especially on the present semiconductor device. However, a bad influence is expected when the semiconductor device of the design rule of 0.1-micrometer level will be heat-treated from now on.

[0010] this invention is made in consideration of such a point, and aims at offering the heat treating furnace of the semiconductor substrate which can

reduce more sharply than before the metal pollution level of the semiconductor substrate after heat treatment.

[0011]

[Means for Solving the Problem] It is the heat treating furnace of the semiconductor substrate characterized by to have equipped invention according to claim 1 with the reactor core tube which heat-treats by containing two or more semiconductor substrates, the external pipe which covered the reactor core tube on the outside of this reactor core tube, and has been arranged on it, and the heater arranged on the outside of this external pipe, and to establish a 1st gas supply means supply the inert gas containing 0.01 - 1% of oxygen, between the aforementioned reactor core tube and the aforementioned external pipe.

[0012] The reactor core tube which heat-treats by invention according to claim 2 containing two or more semiconductor substrates, It has the external pipe which covered the reactor core tube on the outside of this reactor core tube, and has been arranged on it, and the heater arranged on the outside of this external pipe. the aforementioned reactor core tube It is the heat treating furnace of the semiconductor substrate characterized by having prepared the polycrystal silicon layer in the outside of the material which carried out SiC covering by CVD to both sides of a SiC base material, or the outside of the material which carried out SiC covering by CVD to both sides of a graphite base material, and being formed in it.

[0013]

[Function] In case a semiconductor substrate is heat-treated within a reactor core tube, while performing heating at a heater from the outside of an external pipe according to invention according to claim 1, the inert gas which contains 0.01 - 1% of oxygen from the 1st gas supply means is supplied between a reactor core tube and an external pipe.

[0014] The inert gas containing this oxygen oxidizes the metal impurity which exists between a reactor core tube and an external pipe, and let it be a metallic oxide with the more high melting point. For this reason, melting and the metal impurities which evaporate and go into the interior of a reactor core

tube through a reactor core tube decrease in number sharply by heating of a heater.

[0015] If according to invention according to claim 2 heating at a heater is performed from the outside of an external pipe in case it heat-treats, a metal impurity will adhere to a reactor core tube from an external tubeside. In this case, since the polycrystal silicon layer is prepared in the outside of a reactor core tube, a metal impurity is incorporated by this polycrystal silicon layer. For this reason, a metal impurity does not advance into a reactor core tube.

[0016]

[Example]

With reference to drawing 1 , the 1st example of this invention is explained below the 1st example. As shown in drawing 1 , the heat treating furnace of the semiconductor substrate of this example is equipped with the reactor core tube 4 which is arranged on a base plate 1 and contains a boat 5 inside, the external pipe 3 arranged on the outside of a reactor core tube 4, the heater 2 arranged on the outside of the external pipe 3, and the airtight container 8 which seals the external pipe 3 and a heater 2. Moreover, the gas induction and the gas ecrisis section which are not illustrated are connected to the reactor core tube 4.

[0017] Moreover, the purge gas exhaust pipe 10 which discharges purge gas from between the purge gas introduction pipe (the 1st gas supply means) 9 which introduces purge gas into a base plate 1 between a reactor core tube 4 and the external pipe 3, and reactor core tubes 4 and the external pipes 3 is formed, respectively. Moreover, the coolant-gas exhaust pipe 12 which discharges coolant gas from between the pipe coolant-gas introduction pipe (the 2nd gas supply means) 11 which introduces coolant gas into a base plate 1 between the external pipe 3 and an airtight container 8, and the external pipes 3 and airtight containers 8 is formed, respectively.

[0018] A boat 5 is arranged on a base plate 1 through the boat base 6, and two or more semiconductor substrates (for example, Si substrate) 7 are contained inside. This boat 5 is contained in a reactor core tube 4 as mentioned above, in the reactor core tube 4, hydrogen gas is

filled and, for this reason, the internal atmosphere is maintained at the non-oxidizing atmosphere.

[0019] Next, the quality of the material of a reactor core tube 4 is explained. As the quality of the material of a reactor core tube 4, SiC and Si in which the SiC coat was carried out by a quartz or CVD, GC graphite, or the graphite the SiC coat was carried out [ graphite ] by CVD is used. Here, with SiC in which the SiC coat was carried out by CVD, the thin film of SiC is formed in the front face of the SiC parent formed by powder metallurgy by CVD (chemical-vapor-deposition method). Moreover, with GC graphite, the thin film of carbon is formed in the front face of a graphite parent by GC (gas chromatography). Furthermore, with the graphite in which the SiC coat was carried out by CVD, the thin film of SiC is formed in the front face of a graphite parent by CVD (chemical-vapor-deposition method). [0020] The reactor core tube 4 is airtightly covered with the external pipe 3 arranged on the outside. As the quality of the material of this external pipe 3, the quartz of a high grade is used preferably. Moreover, when airtightness is not required, the same quality of the material as a reactor core tube 4 can be used. [0021] The external pipe 3 is sealed with the airtight container 8 arranged further on the outside. In this airtight container 8, the heater 2 which consists of alloy heaters, such as an Fe-Cr-aluminum alloy, counters the side of the external pipe 3, and is arranged.

[0022] As a heater 2, you may use a ceramic heater, a carbon heater, or a halogen lamp other than alloy heaters, such as an Fe-Cr-aluminum alloy.

[0023] When using heaters other than an alloy heater, the soaking nature in a heat treating furnace is somewhat inferior. However, since elevated-temperature heat treatment on the front face of a substrate which became an oxygen free-lancer by the oxygen out diffusion in a semiconductor substrate is performed unlike the film forming technique by oxidization or CVD, heaters other than an alloy heater are also enough in non-oxidizing-atmosphere heat treatment performed by this example, practically in respect of temperature distribution etc.

[0024] The gas supplied from the purge gas introduction pipe 9 is nitrogen gas (purge gas) containing 0.01% - 1% of oxygen. While the oxygen density in this purge gas needs to obtain the strength of the required oxidation, it defines a top and a lower limit in consideration of safety when the hydrogen in a reactor core tube 4 is revealed. That is, an oxygen density could not perform the desired oxidation at less than 0.01%, but since the explosion limit of another side oxygen was 4%, in consideration of safety, the top and the lower limit were defined as  $4\% / 4$  (safety factor) = 1%. On the other hand, the gas supplied from the coolant-gas introduction pipe 11 is nitrogen gas (coolant gas).

[0025] Moreover, in order to form the uniform flow of purge gas between a reactor core tube 4 and the external pipe 3, as for the rate of flow of the purge gas which flows from the purge gas introduction pipe 9 to the purge gas exhaust pipe 10, considering as 12 or less cm/s is desirable. As for the rate of flow of the coolant gas which flows from the coolant-gas introduction pipe 11 to the coolant-gas exhaust pipe 12 on the other hand, considering as 5 or more cm/s is desirable.

[0026] In addition, as a non-oxidizing atmosphere in a reactor core tube 4, you may use each gas of an argon, helium, and a carbon monoxide, these 9 \*\* gas, or the mixed gas of these and hydrogen other than hydrogen gas.

[0027] Furthermore, as purge gas supplied from the purge gas introduction pipe 9, you may use the thing which made inert gas, such as an argon besides nitrogen gas, and helium, mix 0.01% - 1% of oxygen. On the other hand, as coolant gas supplied from the coolant-gas introduction pipe 11, you may use inert gas, such as an argon besides nitrogen gas, and helium.

[0028] Next, an operation of this example which consists of such composition is explained. In case the semiconductor substrate 7 is heat-treated within a reactor core tube 4, heating at a heater 2 is performed from the outside of the external pipe 3. In this case, the inert gas (purge gas) which contains 0.01 - 1% of oxygen from the purge gas introduction pipe 9 is supplied between a reactor core tube 4 and the external pipe 3. Simultaneously, coolant gas

is supplied from the coolant-gas introduction pipe 11 between an airtight container 8 and the external pipe 3.

[0029] If the external pipe 3 is heated at a heater 2 at the time of heat treatment, in spite of an operation of the coolant gas mentioned later, a part of metal impurities, such as copper contained in the external pipe 3, fuse and flow out, and it evaporates partially, and exists as metallic fumes between a reactor core tube 4 and the external pipe 3. These metallic fumes are discharged by the uniform flow of the purge gas between a reactor core tube 4 and the external pipe 3 to the purge gas exhaust pipe 10 shell exterior.

[0030] By the way, if oxygen is not mixing into purge gas, it is possible that the metallic fumes which exist between a reactor core tube 4 and the external pipe 3 adhere to a reactor core tube 4 side, serve as molten metal, and flow into a reactor core tube 4 through a reactor core tube 4. However, since oxygen is mixing into purge gas in the case of this invention, the metallic fumes which adhered to the reactor core tube 4 side in the operation of the oxygen in purge gas serve as a metallic oxide like for example, a copper-acid ghost. Since the melting point is higher than the metal of a basis, this metallic oxide is immediately solidified in reactor core tube 4 front face. For example, the melting point of a copper-acid ghost is about 1200 degrees C to the copper melting point being about 1080 degrees C. For this reason, it is prevented that metallic fumes liquefy again on the front face of a reactor core tube 4, and flow into a reactor core tube 4 through a reactor core tube 4.

[0031] In addition, coolant gas flows external pipe 3 external surface, cools the external pipe 3, and keeps the temperature of the external pipe 3 lower than the melting point of a metal impurity. For example, in this example, while performing heat treatment of 1 hour at 1200 degrees C to the semiconductor substrate 7, the skin temperature of the external pipe 3 is kept at about 950 degrees C lower than the melting point of the copper which is a metal impurity by coolant gas. Thus, melting and the evaporation of the metal impurity from the external pipe 3 itself can be beforehand suppressed by

keeping the temperature of the external pipe 3 at about 950 degrees C.

[0032] As explained above, according to this example, melting and the metal impurity which evaporates, reaches a reactor core tube 4 and goes into the reactor core tube 4 interior through a reactor core tube 4 can be sharply decreased by heating of a heater 2. In addition, although the high grade quartz desirable as the quality of the material of the external pipe 3 had low softening temperature and there was a problem in respect of a life conventionally, since the external pipe 3 is cooled by coolant gas in this example, the effect of prolonging the life of the external pipe 3 is also expectable.

[0033] An example, next the example of this example are described. Heat treatment of 1 hour was performed at 1200 degrees C to the direction (1 0 0) Si substrate raised by the CZ process using the heat treating furnace of this invention shown in drawing 1, and the conventional heat treating furnace shown in drawing 2, and metal impurity evaluation of Si substrate after heat treatment was performed. Under the present circumstances, the following results were obtained. That is, according to the total reflection X-ray fluorescence analysis, both of the metal impurity were below limit of detection ( $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ ). However, according to the WSSD/TREX method which raised detection sensitivity, with the heat treating furnace of the conventional example, the iron and copper of  $0.1 - 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$  were detected. On the other hand, in the heat treating furnace by this invention, the metal impurity was below limit of detection ( $0.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ ). Therefore, according to the heat treating furnace of this invention, metal contamination of the semiconductor substrate after heat treatment was able to be decreased or less [ of the conventional heat treating furnace ] to 1/10.

[0034] With reference to drawing 2 or drawing 4, the 2nd example of this invention is explained below the 2nd example. In drawing 2 or drawing 4, the same sign is \*\*(ed) into the same portion as the 1st example shown in drawing 1, and detailed explanation is omitted.

[0035] As shown in drawing 1, the heat treating furnace is equipped with the reactor core tube 4 which is arranged on a base plate 1 and contains a boat 5 inside, the external pipe 3 arranged on the outside of a reactor core tube 4, and the heater 2 arranged on the outside of the external pipe 3. Moreover, the gas induction and the gas discharge section which are not illustrated are connected to \*\*\*\*\* 4.

[0036] A boat 5 is arranged on a base plate 1 through the boat base 6 made from a quartz, and two or more semiconductor substrates (for example, Si substrate) 7 are contained inside. This boat 5 is contained in the reactor core tube 4 as mentioned above. In the reactor core tube 4, hydrogen gas is filled and, for this reason, the interior is maintained at the non-oxidizing atmosphere.

[0037] Next, the quality of the material of each part is explained. As shown in drawing 3, a reactor core tube 4 covers the SiC thin film 22 with CVD, forms the polycrystal silicon layer 23 on the SiC thin film 22 located further outside, and is formed in both sides of the SiC base material 21 formed of the powder metallurgy.

[0038] In addition, you may use a graphite base material instead of the SiC base material 21. That is, you may prepare and form the polycrystal silicon layer 23 on the SiC thin film 22 which covers the SiC thin film 22 with CVD to both sides of a graphite base material, and is further located outside in a reactor core tube 4. 0.1-5 micrometers is suitable for polycrystal silicon layer thickness.

[0039] moreover -- although the quartz of a high grade is used preferably as the quality of the material of the external pipe 3 -- a reactor core tube 4 and abbreviation -- you may use the same material

[0040] Next, an operation of this example which consists of such composition is explained. Heating at a heater 2 is performed from the outside of the external pipe 3. In this case, a part of metal impurities, such as copper contained in the external pipe 3, fuse and flow out, evaporate partially, and adhere to a reactor core tube 4 side. In this case, since the polycrystal silicon layer 23 is formed in the outside of a reactor core tube 4, a metal impurity is

incorporated by this polycrystal silicon layer 23. For this reason, a metal impurity enters inside a reactor core tube 4, and does not adhere on the front face of the semiconductor substrate 7.

[0041] An example, next the example of this example are explained. About the heat treating furnace of this invention which formed the polycrystal silicon layer 23 in the reactor core tube 4 shown in drawing 2 or drawing 4, and the heat treating furnace (example of comparison) which does not form the polycrystal silicon layer 23 in a reactor core tube 4, the CzSi substrate of P type, specific resistance 2 - 6 ohm-cm was heat-treated, and the surface impurity was compared. As heat treatment conditions, it is the inside of a reactor core tube 4 H<sub>2</sub> It considered as atmosphere, heating temperature was made into 1150 degrees C, and heating temperature was made into 30 minutes. As an analysis method of Si substrate, when the total reflection X-ray fluorescence analysis was used, the surface metal impurity in this invention and the example of comparison became below limit of detection (although it changes with elements, it is 1 - 2x10<sup>10</sup> atoms/cm<sup>2</sup>), and the difference was not seen between this invention and the example of comparison.

[0042] It is a surface impurity in order to raise detection sensitivity HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> The slight amount solution recovered and it analyzed by the total reflection X-ray fluorescence analysis after evaporation \*\*\*\*. This result is shown in drawing 4. As shown in drawing 4, with the equipment of the example of comparison, Fe and Cu are 109 atoms/cm<sup>2</sup>. With the equipment by this invention, they are after heat treatment and at most 108 atoms/cm<sup>2</sup> to having been detected to order. It became order or below limit of detection (following 1 - 2x10<sup>8</sup> atoms/cm<sup>2</sup>), and it became clear that there are very few impurity yields compared with the example of comparison. In the case of this invention, the effect especially over Cu is remarkable and polycrystal silicon is considered to have incorporated Cu effectively.

[0043]

[Effect of the Invention] According to invention according to claim 1, compared with the non-

oxidizing-atmosphere heat treating furnace of the conventional semiconductor substrate, sharply, it is stabilized and reduction of metal contamination of a semiconductor substrate is made. For this reason, generating of the poor PN-junction leak resulting from metal contamination expected when no less than 0.1 micro of semiconductor devices of a design rule is heat-treated on level's with the conventional heat treating furnace can be prevented effectively. Consequently, also in the semiconductor device of the design rule of 0.1-micrometer level, the reliability of a gate oxide film becomes possible [ performing good non-oxidizing-atmosphere heat treatment ].

[0044] According to invention according to claim 2, the metal impurity which moves to a reactor core tube side from an external tubeside is incorporated by the polycrystal silicon layer of a reactor core tube outside. For this reason, a metal impurity cannot advance into a reactor core tube, and reduction of metal contamination of a semiconductor substrate can be aimed at.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The heat treating furnace of the semiconductor substrate characterized by having had the reactor core tube which heat-treats by containing two or more semiconductor substrates, the external pipe which covered the reactor core tube on the outside of this reactor core tube, and has been arranged on it, and the heater arranged on the outside of this external pipe, and establishing a 1st gas supply means to supply the inert gas containing 0.01 - 1% of oxygen, between the aforementioned reactor core tube and the aforementioned external pipe.

[Claim 2] It is the heat treating furnace of the semiconductor substrate which is equipped with the following and characterized by for the aforementioned reactor core tube having prepared the polycrystal silicon layer in the outside of the material which carried out SiC covering by CVD to both sides of a SiC base material, or the outside of the material which carried out SiC covering by CVD

to both sides of a graphite base material, and forming it in it. The reactor core tube which heat-treats by containing two or more semiconductor substrates. The external pipe which covered the reactor core tube on the outside of this reactor core tube, and has been arranged on it. The heater arranged on the outside of this external pipe.

---

[Translation done.]

(3) M17-2369

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (2) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31761

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 01 L 21/22  
21/324

識別記号

511 H  
D

府内整理番号

F I

技術表示箇所

(21) 出願番号 特願平6-256758

(22) 出願日 平成6年(1994)10月21日

(31) 優先権主張番号 特願平6-99922

(32) 優先日 平6(1994)5月13日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 齐田 敦子

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 佐俣 秀一

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 天井 勉

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

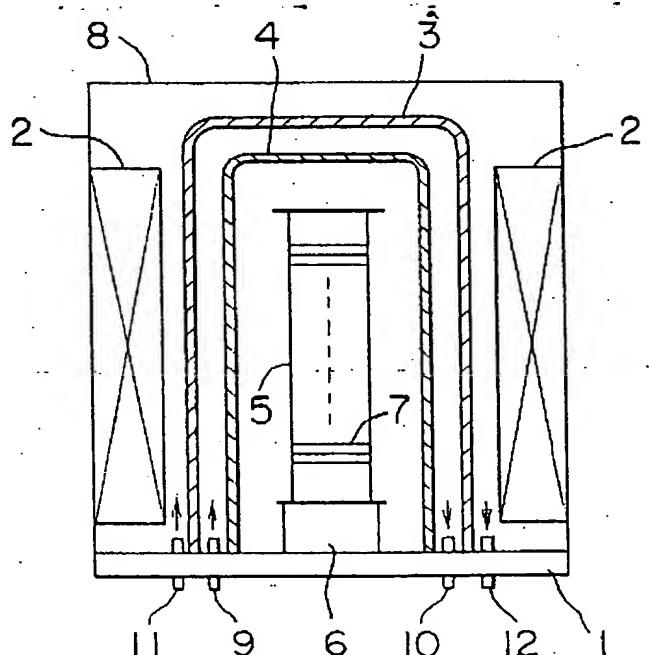
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 半導体基板の熱処理炉

(57) 【要約】

【目的】 热処理後の半導体基板の金属汚染レベルを大幅に低減することのできる半導体基板の熱処理炉を提供する。

【構成】 ベースプレート1上に配置され内部にポート5を収納する炉芯管4と、炉芯管4の外側に配置された外部管3と、外部管3の外側に配置されたヒータ2と、外部管3およびヒータ2を密封する気密容器8とを備えている。ポート5内部には複数の半導体基板7が収納されている。ベースプレート1に、炉芯管4と外部管3との間にバージガスを導入するバージガス導入管9が設けられている。また、ベースプレート1に、外部管3と気密容器8との間に冷却ガスを導入する冷却ガス導入管11が設けられている。バージガス導入管9から供給されるバージガスは0.01%~1%の酸素を含む窒素ガスである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の半導体基板を収納して熱処理を行う炉芯管と、

この炉芯管の外側に炉芯管を覆って配置された外部管と、

この外部管の外側に配置されたヒータとを備え、前記炉芯管と前記外部管との間に0.01~1%の酸素を含む不活性ガスを供給する第1ガス供給手段を設けたことを特徴とする半導体基板の熱処理炉。

【請求項2】複数の半導体基板を収納して熱処理を行う炉芯管と、

この炉芯管の外側に炉芯管を覆って配置された外部管と、

この外部管の外側に配置されたヒータとを備え、前記炉芯管は、SiC母材の両面に対してCVDによりSiC被覆した材料の外側、またはグラファイト母材の両面に対してCVDによりSiC被覆した材料の外側に多結晶シリコン層を設けて形成されたことを特徴とする半導体基板の熱処理炉。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体基板の熱処理炉に係り、とりわけ半導体基板の金属汚染を低減することのできる熱処理炉に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の半導体素子の微細化・高集積化に伴い、MOSLSIのゲート酸化膜の薄膜化が進み、またゲート酸化膜に加わる電界が増大してきた。このため、微細・高集積MOSLSIのゲート酸化膜に起因する信頼性不良が顕在化しており、その低減が望まれていた。

【0003】また現在、微細・高集積MOSLSIには、口径およびデバイス・プロセスとのマッチングの問題からCZ法で育成されたSi基板が用いられている。このため、上述したゲート酸化膜に起因する信頼性不良の最大の原因としてはSi基板中の結晶欠陥によるゲート酸化膜破壊があり、その対策が望まれていた。

【0004】このSi基板中の結晶欠陥によるゲート酸化膜破壊の対策として、Si基板を高温の非酸化性雰囲気で熱処理する装置が開発されている。この熱処理装置としては、従来より例えば図5に示すような熱処理炉が用いられている。

【0005】図5に示す従来の熱処理炉は、ベースプレート1を備え、ベースプレート1上にポート台6を介して複数のSi基板7がセットされたポート5が配置されている。このポート5はベースプレート1上に配置された炉芯管14に収納され、炉芯管14は更にその外側に配置された均熱管(外部管)13に収納されている。また均熱管13の外側には、ヒータ2が配置されている。

【0006】炉芯管14の材質は石英となっており、均

熱管13の材質はCVD法によりSiCコートされたSiCとなっている。またヒータ2としては、Fe-Cr-Al合金ヒータが用いられている。

【0007】炉芯管14内には、安定性を重視して例えば水素ガスを流入し、炉芯管14内部が非酸化性雰囲気に保たれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のような従来の熱処理炉においては、均熱管13および炉芯管14は半導体基板の熱処理温度まで加熱される。また、炉芯管14内の水素還元性雰囲気の影響もあり、各部材の高純度化にもかかわらず、熱処理時に均熱管13および炉芯管14に含まれる微量の金属不純物が溶融・蒸発し、炉芯管14を通じて炉芯管14内部に入り半導体基板7を汚染することがある。

【0009】このような現象による半導体基板7の金属汚染レベルは、現在の半導体素子に特に悪影響を与えるものではない。しかし、今後0.1μmレベルのデザインルールの半導体素子の熱処理を行う場合に悪影響が予想される。

【0010】本発明は、このような点を考慮してなされたものであり、熱処理後の半導体基板の金属汚染レベルを従来より大幅に低減することのできる半導体基板の熱処理炉を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は複数の半導体基板を収納して熱処理を行う炉芯管と、この炉芯管の外側に炉芯管を覆って配置された外部管と、この外部管の外側に配置されたヒータとを備え、前記炉芯管と前記外部管との間に0.01~1%の酸素を含む不活性ガスを供給する第1ガス供給手段を設けたことを特徴とする半導体基板の熱処理炉である。

【0012】請求項2記載の発明は、複数の半導体基板を収納して熱処理を行う炉芯管と、この炉芯管の外側に炉芯管を覆って配置された外部管と、この外部管の外側に配置されたヒータとを備え、前記炉芯管は、SiC母材の両面に対してCVDによりSiC被覆した材料の外側、またはグラファイト母材の両面に対してCVDによりSiC被覆した材料の外側に多結晶シリコン層を設けて形成されたことを特徴とする半導体基板の熱処理炉である。

## 【0013】

【作用】請求項1記載の発明によれば、炉芯管内で半導体基板の熱処理を行う際、外部管の外側からヒータによる加熱を行うとともに、炉芯管と外部管との間に第1ガス供給手段から0.01~1%の酸素を含む不活性ガスが供給される。

【0014】この酸素を含む不活性ガスは炉芯管と外部管との間に存在する金属不純物を酸化させ、より融点の高い金属酸化物とする。このため、ヒータの加熱により

3

溶融・蒸発し炉芯管を通って炉芯管内部に入る金属不純物が大幅に減少する。

【0015】請求項2記載の発明によれば、熱処理を行う際、外部管の外側からヒータによる加熱を行うと、外部管側から炉芯管へ金属不純物が付着する。この場合、炉芯管の外側に多結晶シリコン層が設けられているので、金属不純物はこの多結晶シリコン層に取り込まれる。このため金属不純物が炉芯管内に進入することはない。

【0016】

【実施例】

第1の実施例

以下、図1を参照して本発明の第1の実施例について説明する。図1に示すように、本実施例の半導体基板の熱処理炉は、ベースプレート1上に配置され内部にポート5を収納する炉芯管4と、炉芯管4の外側に配置された外部管3と、外部管3の外側に配置されたヒータ2と、外部管3およびヒータ2を密封する気密容器8とを備えている。また炉芯管4には、図示しないガス導入部およびガス排出部が接続されている。

【0017】またベースプレート1に、炉芯管4と外部管3との間にバージガスを導入するバージガス導入管（第1ガス供給手段）9と、炉芯管4と外部管3との間からバージガスを排出するバージガス排出管10がそれぞれ設けられている。またベースプレート1に、外部管3と気密容器8との間に冷却ガスを導入する管冷却ガス導入管（第2ガス供給手段）11と、外部管3と気密容器8との間から冷却ガスを排出する冷却ガス排出管1.2がそれぞれ設けられている。

【0018】ポート5は、ポート台6を介してベースプレート1上に配置され、内部に複数の半導体基板（例えばSi基板）7が収納されている。このポート5は上述のように炉芯管4内に収納され、炉芯管4内は水素ガスが満たされており、このため内部が非酸化性雰囲気に保たれている。

【0019】次に、炉芯管4の材質について説明する。炉芯管4の材質としては石英、あるいは、CVD法によりSiCコートされたSiC、Si、GCグラファイト、またはCVD法によりSiCコートされたグラファイトが用いられる。ここで、CVD法によりSiCコートされたSiCとは、粉末冶金によって形成されたSiC母体の表面に、CVD法（化学気相成長法）によってSiCの薄膜を形成したものである。また、GCグラファイトとは、グラファイト母体の表面に、GC（ガスクロマトグラフィ）によってカーボンの薄膜を形成したものである。さらに、CVD法によりSiCコートされたグラファイトとは、グラファイト母体の表面に、CVD法（化学気相成長法）によってSiCの薄膜を形成したものである。

【0020】炉芯管4は、その外側に配置された外部管

3によって気密に覆われている。この外部管3の材質としては、好ましくは高純度の石英が用いられる。また、気密性が要求されない場合は炉芯管4と同様の材質が使用できる。

【0021】外部管3は、更にその外側に配置された気密容器8によって密封されている。この気密容器8内に、Fe-Cr-Al合金等の合金ヒータからなるヒータ2が、外部管3の側面に対向して配置されている。

【0022】ヒータ2としては、Fe-Cr-Al合金等の合金ヒータの他に、セラミックヒータ、カーボンヒータ、またはハロゲンランプ等を用いてもよい。

【0023】合金ヒータ以外のヒータを用いる場合は、熱処理炉内の均熱性が多少劣る。しかしながら、本実施例で行う非酸化性雰囲気熱処理においては、酸化やCVD法による膜成形技術と異なり、半導体基板中の酸素外方拡散により酸素フリーとなった基板表面の高温熱処理を行うので、合金ヒータ以外のヒータでも温度分布等の点では実用上十分である。

【0024】バージガス導入管9から供給されるガスは、0.01%～1%の酸素を含む窒素ガス（バージガス）である。このバージガス中の酸素濃度は、必要な酸化作用の強さを得る必要がある一方、炉芯管4内の水素が漏洩した場合の安全を考慮して上・下限値を定めたものである。すなわち、酸素濃度が0.01%未満では所望の酸化作用を行うことができず、他方酸素の爆発限界が4%なので、安全を考慮して4%÷4（安全率）=1%として上・下限値を定めた。一方、冷却ガス導入管11から供給されるガスは、窒素ガス（冷却ガス）となっている。

【0025】また、バージガス導入管9からバージガス排出管10へ流れるバージガスの流速は、炉芯管4と外部管3との間にバージガスの均一な流れを形成するために、1.2cm/s以下とすることが望ましい。一方、冷却ガス導入管11から冷却ガス排出管1.2へ流れる冷却ガスの流速は5cm/s以上とすることが望ましい。

【0026】なお、炉芯管4内の非酸化性雰囲気としては、水素ガスの他に、アルゴン、ヘリウム、一酸化炭素の各ガス、またはこれらの9合ガス、あるいはこれらと水素との混合ガスを用いてもよい。

【0027】さらに、バージガス導入管9から供給されるバージガスとしては、窒素ガスの他、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスに0.01%～1%の酸素を混合させたものを用いてもよい。一方、冷却ガス導入管11から供給される冷却ガスとしては、窒素ガスの他、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いてもよい。

【0028】次に、このような構成からなる本実施例の作用について説明する。炉芯管4内で半導体基板7の熱処理を行う際、外部管3の外側からヒータ2による加熱を行う。この場合、炉芯管4と外部管3との間にバージガス導入管9から0.01～1%の酸素を含む不活性ガ

50

ス(バージガス)が供給される。同時に、気密容器8と外部管3との間に冷却ガス導入管11から冷却ガスが供給される。

【0029】熱処理時には、ヒータ2により外部管3が加熱されると、後述する冷却ガスの作用にもかかわらず外部管3に含まれる銅等の金属不純物が一部溶融して流出し、部分的に蒸発して炉芯管4と外部管3との間に金属蒸気として存在する。この金属蒸気は、炉芯管4と外部管3との間のバージガスの均一な流れによって、バージガス排出管10から外部に排出される。

【0030】ところで、バージガス中に酸素が混入していないと、炉芯管4と外部管3との間に存在する金属蒸気が炉芯管4側に付着し、溶融金属となって炉芯管4を通り炉芯管4内へ流入することが考えられる。しかし、本発明の場合、バージガス中に酸素が混入しているので、バージガス中の酸素の作用で、炉芯管4側に付着した金属蒸気は例えば銅酸化物のような金属酸化物となる。この金属酸化物はもとの金属より融点が高いので、炉芯管4表面において直ちに凝固する。例えば、銅の融点が約1080°Cであるのに対して、銅酸化物の融点は約1200°Cである。このため、金属蒸気が炉芯管4の表面で再び液化し、炉芯管4を通り炉芯管4内へ流入することが防止される。

【0031】なお、冷却ガスは外部管3外面を流れて外部管3を冷却し、外部管3の温度を金属不純物の融点より低く保つ。例えば、本実施例において、半導体基板7に対して1200°Cで1時間の熱処理を行うとともに、冷却ガスにより外部管3の表面温度を金属不純物である銅の融点より低い約950°Cに保つ。このように、外部管3の温度を約950°Cに保つことにより、外部管3からの金属不純物の溶融・蒸発自体を予め抑えることができる。

【0032】以上説明したように、本実施例によれば、ヒータ2の加熱により溶融・蒸発して炉芯管4に達し、炉芯管4を通り炉芯管4内部に入る金属不純物を大幅に減少させることができる。なお、外部管3の材質として好ましい高純度石英は軟化点が低く、従来より寿命の点で問題があったが、本実施例においては外部管3を冷却ガスで冷却しているため、外部管3の寿命を延ばすという効果も期待できる。

#### 【0033】具体例

次に、本実施例の具体例を述べる。図1に示す本発明の熱処理炉と、図2に示す従来の熱処理炉を用いて、CZ法で育成した(100)方位Si基板に対して1200°Cで1時間の熱処理を行い、熱処理後のSi基板の金属不純物評価を行った。この際、以下のような結果が得られた。すなわち、全反射蛍光X線分析法によれば両者とも金属不純物は検出限界( $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )以下であった。しかし、検出感度を上げたWSSD/TREX法によれば、従来例の熱処理炉では $0.1 \sim 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の鉄および銅が検出された。これに対し、本発明による熱処理炉では金属不純物は検出限界( $0.01 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )以下であった。従って、本発明の熱処理炉によれば、熱処理後の半導体基板の金属汚染を従来の熱処理炉の1/10以下に減少させることができた。

#### 【0034】第2の実施例

以下、図2乃至図4を参照して本発明の第2の実施例について説明する。図2乃至図4において、図1に示す第1の実施例と同一部分には同一符号を付して詳細な説明は省略する。

【0035】図1に示すように、熱処理炉はベースプレート1上に配置され内部にポート5を収納する炉芯管4と、炉芯管4の外側に配置された外部管3と、外部管3の外側に配置されたヒータ2とを備えている。また芯炉管4には、図示しないガス導入部およびガス排出部が接続されている。

【0036】ポート5は石英製のポート台6を介してベースプレート1上に配置され、内部に複数の半導体基板(例えばSi基板)7が収納されている。このポート5は上述のように炉芯管4内に収納されている。炉芯管4内は水素ガスが満たされており、このため内部が非酸化性雰囲気に保たれている。

【0037】次に各部の材質について説明する。炉芯管4は図3に示すように、粉末冶金によって形成されたSiC母材21の両面に、CVD法によってSiC薄膜22を被覆し、さらに外側に位置するSiC薄膜22上に多結晶シリコン層23を設けて形成されている。

【0038】なお、SiC母材21の代わりにグラファイト母材を用いてもよい。すなわち炉芯管4をグラファイト母材の両面にCVD法によってSiC薄膜22を被覆し、さらに外側に位置するSiC薄膜22上に多結晶シリコン層23を設けて形成してもよい。多結晶シリコン層の厚さは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が適当である。

【0039】また、外部管3の材質としては好ましくは高純度の石英が用いられるが、炉芯管4と略同一の材料を用いてもよい。

【0040】次にこのような構成からなる本実施例の作用について説明する。外部管3の外側からヒータ2による加熱を行う。この場合、外部管3に含まれる銅等の金属不純物が一部溶融して流出し、部分的に蒸発して炉芯管4側に付着する。この場合、炉芯管4の外側には多結晶シリコン層23が設けられているので、この多結晶シリコン層23により金属不純物が取込まれる。このため、金属不純物が炉芯管4の内側に入り込んで半導体基板7の表面上に付着することはない。

#### 【0041】具体例

次に本実施例の具体例について説明する。図2乃至図4に示す炉芯管4に多結晶シリコン層23を設けた本発明の熱処理炉と、炉芯管4に多結晶シリコン層23を設けない熱処理炉(比較例)について、P型、比抵抗 $2 \sim 6$

$\Omega \cdot \text{cm}$  の  $\text{CzSi}$  基板の熱処理を行い、表面不純物を比較した。熱処理条件としては、炉芯管4内を  $\text{H}_2$  霧囲気として、加熱温度を  $1150^{\circ}\text{C}$  とし、加熱温度を 30 分とした。  $\text{Si}$  基板の分析法として、全反射蛍光X線分析法を用いたところ、本発明と比較例における表面金属不純物は検出限界（元素により異なるが  $1 \sim 2 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ ）以下となり、本発明と比較例との間に差は見られなかった。

【0042】検出感度を上げるため、表面不純物を  $\text{HC} + \text{H}_2\text{O}_2$  の微量溶液で回収し蒸発乾涸後、全反射蛍光X線分析法で分析した。この結果を図4に示す。図4に示すように比較例の装置では  $\text{Fe}$  および  $\text{Cu}$  が  $10^9 \text{ atoms/cm}^2$  のオーダーで検出されたのに対し、本発明による装置では熱処理後、多くとも  $10^8 \text{ atoms/cm}^2$  のオーダーあるいは検出限界（以下  $1 \sim 2 \times 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ ）以下となり、比較例に比べ不純物発生量が非常に少ない事が判明した。本発明の場合、特に  $\text{Cu}$  に対する効果が著しく、多結晶シリコンが  $\text{Cu}$  を有効に取り込んでいるものと考えられる。

## 【0043】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、従来の半導体基板の非酸化性霧囲気熱処理炉に比べ、半導体基板の金属汚染の低減が大幅に、かつ安定してなされる。このため、従来の熱処理炉で  $0.1 \mu$  レベルでのデザインルールの半導体素子の熱処理を行った場合に予想される、金属汚染に起因するP-N接合リード不良等の発生を効果的に防止することができる。その結果、 $0.1 \mu$

$\text{m}$  レベルのデザインルールの半導体素子においても、ゲート酸化膜の信頼性が良好な非酸化性霧囲気熱処理を行うことが可能となる。

【0044】請求項2記載の発明によれば、外部管側から炉芯管側へ移動する金属不純物は炉芯管外側の多結晶シリコン層に取込まれる。このため金属不純物が炉芯管内に進入することはなく、半導体基板の金属汚染の低減を図ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明による半導体基板の熱処理炉の第1の実施例を示す概念図。

【図2】本発明による半導体基板の熱処理炉の第2の実施例を示す概念図。

【図3】図2のA部拡大図。

【図4】第2の実施例の作用効果を示す図。

【図5】従来の半導体基板の熱処理炉を示す概念図。

## 【符号の説明】

2 ヒータ

3 外部管

4 炉芯管

7 半導体基板

8 気密容器

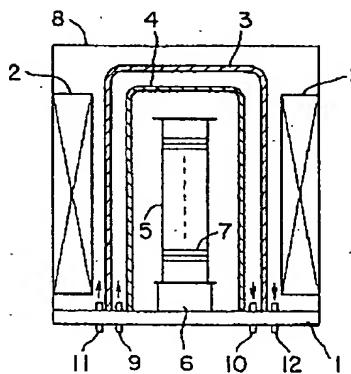
9 パージガス導入管（第1ガス供給手段）

21 SiC母材

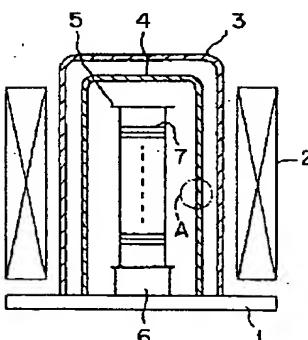
22 SiC薄膜

23 多結晶シリコン層

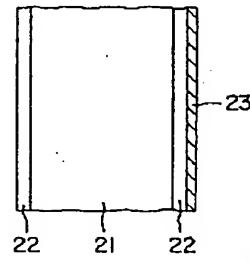
【図1】



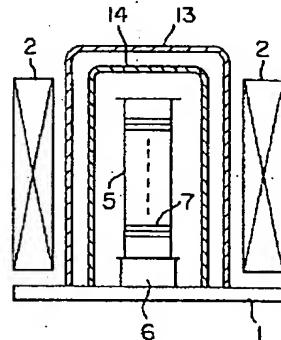
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

